

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-001854

(43)Date of publication of application : 11.01.1994

(51)Int.Cl.

C08J 3/07

B01F 3/08

C08F 2/22

(21)Application number : 04-184719

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1992

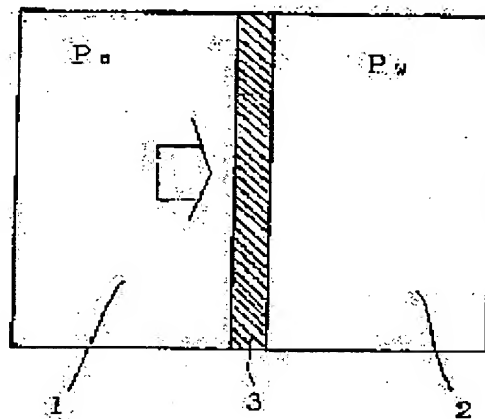
(72)Inventor : HASEGAWA JUN
HANEDA HIDEKAZU

(54) PRODUCTION OF FINE POLYMER PARTICLE AND FINE POLYMER PARTICLE PRODUCED THEREBY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fine polymer particles having large and uniform particle diameters by squeezing an oil phase solution comprising a specified organic compound and a polymerizable monomer through a porous membrane into an aqueous phase solution and polymerizing the resulting emulsion.

CONSTITUTION: An oil phase solution 1 comprising an organic compound (e.g. 1-chlorododecane) having a water solubility of 0.015wt.% or below at 20° C and a molecular weight of 5000 or below, a polymerizable monomer (e.g. styrene) and desirably a polymerization initiator (e.g. benzoyl peroxide) is squeezed through a porous membrane 3 (e.g. porous membraneous molding of alumina) into an aqueous phase solution 2 (e.g. aqueous polyvinyl alcohol) to form an emulsion. This emulsion is polymerized by, for example, suspension polymerization to produce fine polymer particles having a mean particle diameter of 1-100 μ m and a particle diameter distribution index of 1 or below.



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-1854

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/07	C E T	9268-4F		
B 0 1 F 3/08	A			
C 0 8 F 2/22	M B L	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-184719

(22)出願日 平成4年(1992)6月19日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 長谷川 純

神奈川県鎌倉市笛田1071-107

(72)発明者 羽根田 英和

神奈川県横浜市金沢区六浦町727

(54)【発明の名称】 重合体微粒子の製造方法及び重合体微粒子

(57)【要約】

【目的】 粒子径が大きく且つ均一な重合体微粒子及びその製造方法を提供する。

【構成】 スチレン100部、1-クロロドデカン5部及び過酸化ベンゾイル2部からなる油相液を、平均細孔径1.1 μ m、 $\phi_{10}/\phi_{90}=1.1$ の多孔質ガラスからなる円筒の外側から圧力差0.52kg/cm²で円筒内部の水1000部及びポリビニルアルコール5部からなる水相液に押し出して得られるエマルジョンを70℃で重合して、平均粒子径9.1 μ m、粒子径分散指数0.2の重合体微粒子を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 20℃の水に対する溶解度が0.015重量%以下で且つ分子量が5000以下の有機化合物A及び重合性単量体を含有する油相液を多孔性膜を通して水相液中に押し出して得たエマルジョンを重合することを特徴とする重合体微粒子の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の製造方法で得られる重合体微粒子であって、平均粒子径が1~100μmで、粒子径分散指数が1以下であることを特徴とする重合体微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は重合体微粒子の製造方法及び重合体微粒子に関し、さらに詳しくは、粒子径が大きく且つ均一な重合体微粒子の製造方法及び平均粒子径が1~100μmで、粒子径分散指数が1以下である重合体微粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】カラム充填剤、各種のスーパースー、診断薬担体等に用いられる重合体粒子は、1~100μmの大きな粒子径を有し、しかも粒子径が均一であることが要求される。この要求に応える一方法として、種ラテックスの存在下、重合性単量体を添加してシード乳化重合する方法が提案されている。しかし、この方法で1μm以上の粒子径の重合体粒子を得ようとする、重合反応を非常に遅くする必要があるため、工業上実用的でなかった。重合性単量体を水に混合し、強力な攪拌機、ホモジナイザー、コロイドミル、超音波分散乳化機などで分散処理したエマルジョンを重合する方法が提案されている。しかし、この方法では、強力な攪拌力で長時間攪拌しても、重合体粒子の粒子径の均一性は充分でなく、しかも粒子径を任意の大きさに制御することは不可能である。膨潤助剤をシード粒子に吸収させた後、さらに重合性単量体を吸収させて重合を行う方法（特開昭54-126288号公報）が提案されている。しかし、この方法ではシード粒子に膨潤助剤及び重合性単量体を二段階で吸収させる必要があり、工程が複雑である。別の方法として、分散相となるべき液体を均一な細孔径を有するマイクロ多孔膜を通して連続相となるべき液体中に圧入してエマルジョンを得る方法（特開平2-95433号公報）が提案されている。確かに、この方法によって、当初は均一な粒子径のエマルジョンを得ることができるが、時間の経過とともに、粒子径分布の広いエマルジョンになるので、このエマルジョンを重合しても重合体粒子の粒子径は不均一になる。また、前述の方法などで得られた広い粒子径分布を持つ重合体粒子を、分級して粒子径を揃える方法もあるが、この方法では工程が煩雑で手間がかかる割に、粒子径が均一な重合体粒子の収率は低い。そこで、粒子径が大きく且つ均一な重合体微粒子の製法が要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、大きな粒子径で且つ均一な重合体微粒子の製造方法及び平均粒子径が1~100μmで、粒子径分散指数が1以下である重合体微粒子を提供することにある。本発明者らはこの目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定の有機化合物及び重合性単量体を含有する油相液を多孔性膜を通して水相液中に押し出して得たエマルジョンを重合することによって本目的を達成できることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、20℃の水に対する溶解度が0.015重量%以下で且つ分子量が5000以下の有機化合物A及び重合性単量体を含有する油相液を多孔性膜を通して水相液中に押し出して得たエマルジョンを重合することを特徴とする重合体微粒子の製造方法及びこの製造方法で得られる重合体微粒子であって、平均粒子径が1~100μmで、粒子径分散指数が1以下であることを特徴とする重合体微粒子が提供される。

【0005】本発明に用いる油相液は、20℃の水に対する溶解度が0.015重量%以下で且つ分子量が5000以下の有機化合物A及び重合性単量体からなる。

【0006】本発明に用いる有機化合物Aは、重合開始反応を起こさず且つ重合生長反応をしない有機化合物である。有機化合物Aの20℃の水に対する溶解度は0.015重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であり、分子量は5000以下、好ましくは80~4500である。20℃の水に対する溶解度が0.015重量%超又は分子量が5000超の有機化合物Aを用いた場合には重合体微粒子の粒子径分布が広がる。なお、有機化合物Aとしてオリゴマーを用いる場合には、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレンを基準にして測定したオリゴマーの重量平均分子量である。また、有機化合物Aの重合性単量体に対する溶解度は特に限定されない。

【0007】有機化合物Aとしては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン；1-クロロドデカン、2-ブロモドデカン、2-クロロウンデカン、1-クロロデカン等のハロゲン化炭化水素；アジピン酸ジオクチル、メタクリル酸ステアリル等のエステル；後述の疎水性重合性単量体を連鎖移動剤の存在下に重合して得られる分子量5000以下のオリゴマーなどを挙げることができる。特に、1-クロロドデカン等のハロゲン化炭化水素又は疎水性重合性単量体を重合して得られるオリゴマーを用いると、より均一な重合体微粒子が得られるので好ましい。

【0008】有機化合物Aの使用量は、重合性単量体に対して0.2~10重量%であり、好ましくは0.5~8重量%である。0.2重量%未満では、重合体微粒子

の粒子径分布が広くなり、逆に10重量%超では、重合体微粒子の平均粒子径が小さくなるばかりか、有機化合物Aが不純物となるので重合体微粒子を薬剤担体等に用いることができなくなるので好ましくない。

【0009】本発明に用いる重合性単量体は、20℃の水に対する溶解度が10重量%以下の疎水性重合性単量体である。例えば、スチレン、アルキルスチレン、ビニルナフタレン等のビニル芳香族単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸エチル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルアクリレート、2-スルホプロピルメタクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；フルオロエチルビニルエーテル等のフルオロアルキルビニルエーテル；ビニルピリジン；ビニルノルボネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエン単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン；1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及びクロロブレン等の共役ジエン単量体；などを挙げることができる。これらの疎水性重合性単量体は1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0010】本発明に用いる重合性単量体には、必要に応じて、親水性重合性単量体を含有させることができる。親水性重合性単量体とは、20℃の水に対する溶解度が10重量%超のものをいう。その具体例としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル単量体；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸単量体及びその塩；などが挙げられる。特に前述の疎水性重合性単量体と混和する親水性重合性単量体が好ましく用

いられる。親水性重合性単量体の使用量は、疎水性重合性単量体に対して10重量%未満、好ましくは8重量%未満である。10重量%以上となると、重合体微粒子の粒子径分布が広くなる。

【0011】また、本発明に用いる油相液には、粒子径がより均一な重合体微粒子を得るために重合開始剤を含有させることが好ましい。重合開始剤としては、例えばラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化化合物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；などが挙げられる。また、過酸化化合物と還元剤とを組み合わせたレドックス系重合開始剤も使用することができる。特に、オクタノイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の20℃の水に対する溶解度が0.015重量%以下の重合開始剤が好適に用いられる。油相液に含有させることができる重合開始剤の量は、重合性単量体に対して0.05~10重量%である。10重量%以上となると、重合反応の制御が困難となるので好ましくない。

【0012】本発明に用いる油相液の調製方法は、特に限定されず、例えば、重合性単量体に有機化合物Aを添加攪拌して分散又は溶解する方法、有機化合物Aに重合性単量体を添加攪拌して分散又は溶解する方法などいずれの方法を採用しても良い。

【0013】本発明に用いる水相液は、水又は水に乳化剤もしくは水溶性高分子を溶解した液である。特に、水相液として水に水溶性高分子を溶解した液を用いると、重合時に凝集物の発生が少なく、より均一な粒子径の重合体微粒子が得られるので好ましい。

【0014】水溶性高分子は、分子量が2000以上、好ましくは5000以上のものである。その具体例としては、ポリビニルアルコール等の水酸基含有重合体；ポリ酢酸ビニル等のポリビニルエステル；ポリエチレンオキサイド等のポリエーテル；ポリアクリルアミド等のアミド基含有重合体；ポリアクリル酸等のカルボキシル基含有重合体；ポリビニルピロリドン；セルロース類；多糖類；などを挙げることができる。これらの水溶性高分子は1種で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。特に、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリ酢酸ビニル等の重合において分散剤として用いられる水溶性高分子が好ましい。水相液として、水に水溶性高分子を溶解した液を用いる場合、水溶性高分子の使用量は重合性単量体に対して0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。0.1重量%未満では、重合時に凝集物が生じる。逆に20重量%超では、経済的でない。

【0015】乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキレンエーテル、ポリオキシエチレンアルキル

フェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸及びその塩、アルキルアリルスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル、アルキルスルホコハク酸等のアニオン系乳化剤；トリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライドの如きアンモニウムクロライドや、ベンジルアンモニウム塩等及び第4級アンモニウム塩等のカチオン系乳化剤； α 、 β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリアルエーテル等の二重結合を含む共重合性乳化剤などを挙げることができる。これらの乳化剤は1種で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。水相液として、水に乳化剤を溶解した液を用いる場合、乳化剤の使用量は、重合性単量体に対して0.1~10重量%である。0.1重量%未満では、重合時に凝集物が生じる。逆に10重量%超では、重合体微粒子の平均粒子径が小さくなる。

【0016】本発明に用いる多孔性膜は、均一な細孔径を有する多孔性膜である。均一な細孔径とは、多孔性膜の細孔径分布が相対累積細孔径分布曲線において、大きい細孔径の方からの積算量が10%のときの細孔径(ϕ_{10})を、90%のときの細孔径(ϕ_{90})で除した値が1~2.5の範囲内にあることをいう。この範囲外では、重合体微粒子の粒子径が不均一になる。また、膜の機械的強度を保ち且つ圧力損失を小さくするために、多孔性膜の平均細孔径はメジアン径で0.1~50 μ mであることが好ましく、また、多孔性膜の厚みは、0.3~2mmであることが好ましい。

【0017】多孔性膜の具体例としては、多孔性のアルミナ、ジルコニア、マグネシア、アラルダイト、カーボランダムなどのセラミックスの膜状成型物； $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系多孔性ガラス（特公昭62-25618号公報）、 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 系多孔性ガラス、 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}$ 系多孔性ガラス（特開昭61-40841号公報）などの多孔性ガラスの膜状成型物；等が挙げられる。特に、多孔性ガラスの膜状成型物は、平均細孔径を任意に調整することができるうえ、細孔径が均一であるので好ましく用いられる。なお、本発明に用いる多孔性膜は、必要に応じてシリル化剤、シランカップリング剤などで表面処理したものであってもよい。

【0018】本発明においては、油相液を多孔性膜を通して水相液に押し出でエマルジョン得、次に該エマルジョンを重合する。

【0019】油相液を多孔性膜を通して水相液に押し出すためには、図1及び図2に示すとおり多孔性膜で仕切られた油相液側の圧力(P_o)を、水相液側の圧力(P_w)

より高くすることが必要である。油相液を水相液中に押し出すための具体的方法としては、例えば油相液側をコンプレッサーなどで加圧する方法；水相液側を真空ポンプなどで減圧する方法；油相液側と水相液側との圧力差を油相液及び水相液の流量の差によって調整する方法などが挙げられる。

【0020】油相液を水相液中に押し出す際、油相液は、重合性単量体又は有機化合物Aの相分離又は沈降を防ぐために、攪拌、循環流通などによって流動させることが好ましい。また、水相液は、図2に示すとおり水相液中に押し出された油相液が多孔性膜から離脱しやすくするために、攪拌、循環流通などによって流動させることが好ましい。

【0021】油相液側と水相液側との圧力差は、油相液と水相液を仕切る多孔性膜の圧力損失の1.1~6倍の値とすることが好ましい。1.1倍未満では油相液の押しだし速度が遅くなる。逆に6倍超では、重合体微粒子の粒子径が不均一になる。多孔性膜の圧力損失は、油相液の界面張力、接触角、粘度、多孔性膜の細孔径、厚さなどによって決まる値である。

【0022】油相液を水相液中に押し出す際、油相液の温度は、特に限定されないが、重合開始剤を油相液に含有させている場合には、この重合開始剤によって、重合性単量体の重合反応が開始する温度未満にすることが好ましく、通常0~50℃である。また、水相液の温度は、特に限定されず、油相液の温度と同じである必要もない。

【0023】水相液中に押し出す油相液の量は、水相液100重量部に対して1~100重量部、好ましくは50~70重量部である。1重量部未満ではエマルジョン濃度が低いので、重合体微粒子の生産性が低い。逆に100重量部超では重合体微粒子の粒子径が不均一になる。

【0024】油相液を多孔性膜を通して水相液に押し出して得たエマルジョンの重合は、油相液を水相液中に押し出す際に使用した容器でそのまま該エマルジョンを重合するか、あるいは、該エマルジョンを他の重合反応器に移して重合する。エマルジョンを他の重合反応器に移して重合する場合、エマルジョンを重合反応器に仕込む方法は、特に限定されず、エマルジョンを反応器に一括して仕込む方法、エマルジョンを重合反応器に連続的に又は間欠的に供給する方法などの方法を適宜採用することができる。

【0025】重合方法としては、通常、懸濁重合法が用いられる。重合反応器の形式、攪拌方法は特に限定されない。重合温度は、使用する重合開始剤によって異なるが、通常0~90℃である。

【0026】重合開始剤としては、油相液に含有させることができる前述の重合開始剤と同じものが用いられる。重合開始剤は、油相液に重合開始剤を含有させていない場合には重合の際に反応器に添加し、油相液に重合

開始剤を含有させている場合は、重合の際に必要な応じて反応器に添加する。重合開始剤の添加方法は特に限定されず、例えば重合開始剤を反応器に一括で仕込む方法；重合開始剤を連続的に又は間欠的に供給して添加する方法；重合開始剤の一部を反応器に一括で仕込み、その残部を連続的に又は間欠的に供給して添加する方法などのいずれの方法でもよい。重合開始剤の添加量は、油相液に重合開始剤を含有させていない場合には重合性単量体に対して通常0.05～10重量%である。油相液に重合開始剤を含有させている場合は重合開始剤の全使用量が重合性単量体に対して10重量%以下になる範囲で添加する。0.05重量%未満では重合反応が遅すぎるので実用的でない。逆に10重量%超では重合反応の制御が困難になる。

【0027】なお、必要に応じて、水溶性高分子、乳化剤、連鎖移動剤などを重合を開始する際に反応器に一括して又は重合途中で連続的にもしくは間欠的に反応器に供給して添加することができる。水溶性高分子としては、水相液に含有させることができる水溶性高分子と同じものが用いられる。水溶性高分子の添加量は、水相液として水に水溶性高分子を溶解していない液を用いた場合には、重合性単量体に対して0.1～20重量%である。水相液として水に水溶性高分子を溶解した液を用いた場合には、水溶性高分子の全使用量が20重量%以下になる範囲である。20重量%超では経済的でない。逆に0.1重量%未満では重合時に凝集物が生じる。

【0028】乳化剤としては、水相液に含有させることができる乳化剤と同じものが用いられる。乳化剤の添加量は、水相液として水に乳化剤を溶解していない液を用いた場合には、重合性単量体に対して0.1～10重量%である。水相液として水に乳化剤を溶解した液を用いた場合には、乳化剤の全使用量が10重量%以下になる範囲である。0.1重量%未満では重合時に凝集物が生じる。逆に10重量%超では重合体微粒子の粒子径が小さくなる。

【0029】連鎖移動剤としては、ラジカル重合で通常用いられるものであればよく、例えばモードデシルメルカプタン等のメルカプタン；キサントゲンジスルフィド；四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素； α -メチルステレンダイマー等の芳香族ビニル単量体のオリゴマー；などを挙げることができる。その使用量は特に限定されない。

【0030】

【発明の効果】かくして本発明によれば、粒子径が大きく且つ均一な重合体微粒子を得る製造方法及び平均粒子径が1～100 μ mであり、粒子径分散指数が1以下である重合体微粒子が提供される。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、実施例中の部及び%は特に断わりのな

い限り、重量基準である。

【0032】〔評価方法〕

(重合体微粒子の平均粒子径及び粒子径分布) コールターマルチサイザー(コールター社製)にて測定した。平均粒子径はメジアン径(D_{50})により評価し、粒子径分布は数1に示す粒子径分散指数により評価した。

【0033】

【数1】

$$c = (D_{10} - D_{90}) / D_{50}$$

【0034】但し、 D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} はそれぞれ累積粒子径分布曲線における積算量が10%、50%及び90%を示す時の粒子径である。

【0035】〔膜乳化装置〕実施例で用いる膜乳化装置は、図3に示すとおり、円筒状の多孔性膜(3)を内管に使用した2重管(9)、ポンプ(5)、油相液用容器(10)、水相液用容器(11)及びバルブからなる。水相液(2)はポンプ(5)で、水相液用容器(11)から、水相液ライン(7)を経由して、2重管(9)の内管を流通し、水相液用容器(11)に戻る。一方油相液(1)は別のポンプで油相液用容器(10)から、油相液ライン(8)を経由して、2重管(9)の外管を流通し、油相液用容器(10)に戻る。油相液側と水相液側との圧力差は、バルブの開度によって、油相液及び水相液の流量を調整して、油相液側の圧力が水相液側の圧力よりも高くなるようにする。油相液は2重管(9)の外管内から、多孔性膜を通して内管内に押し出され、エマルジョンの粒子を形成する。このエマルジョンの粒子は水相液の流れによって流通する。エマルジョンは時間の経過に従って濃度が高くなる。所定時間経過後、水相液用容器(2)に所望のエマルジョンが得られる。

【0036】実施例1

スチレン100部、1-クロロドデカン(20℃の水に対する溶解度0.01重量%以下)5部及び過酸化ベンゾイル2部を混合し攪拌して油相液を得た。一方、蒸留水1000部にポリビニルアルコール5部(ゴーセノールGH23：日本合成化学社製)を添加し攪拌してポリビニルアルコールの溶解した水相液を得た。図3に示すとおり膜乳化装置の所定の容器に、油相液及び水相液を各々投入した後、平均細孔径(メジアン径)1.1 μ m、 $\phi_{10}/\phi_{90}=1.1$ 、厚さ1mmの多孔質ガラスからなる円筒の内部に水相液(液温20℃)を流通させ、該円筒の外側から油相液(液温20℃)を圧力差0.52kg/cm²で円筒内部に押し出しエマルジョンを得た。次に攪拌翼、冷却コンデンサー、窒素ガス導入管及び温度計を装着した21の反応器の内部を窒素置換し、その反応器に前記エマルジョンを全量仕込み、70℃に昇温し、15時間攪拌し続けて、重合体微粒子(a)を得た。この重合体微粒子の評価結果を表1に示す。

【0037】実施例2

実施例1の多孔質ガラスからなる円筒に代えて平均細孔

径(メジアン径) $2.9 \mu\text{m}$ 、 $\phi_{10}/\phi_{90}=1.2$ 、厚さ 1 mm の多孔質ガラスからなる円筒を用い、圧力差を 0.26 kg/cm^2 とした他は、実施例1と同様にして、重合体微粒子(b)を得た。この重合体微粒子の評価結果を表1に示す。

【0038】実施例3

表1に示す配合処方油相液及び水相液を用いた他は、実施例1と同じ方法で重合体微粒子(c)～(g)を得た。これらの重合体微粒子の評価結果を表1に示す。

【0039】比較例1

表1に示す配合処方油相液及び水相液を用いた他は、実施例1と同じ方法で重合体微粒子(h)～(j)を得た。これらの重合体微粒子の評価結果を表1に示す。 *

*【0040】比較例2

実施例1で用いた油相液及び水相液と同じ配合の油相液及び水相液を混ぜ合わせ、マグネチックスターラーで20分間分散した後、超音波乳化機(UH-8-3型 超音波工業株式会社製)で30分間分散混合して、エマルジョンを得た。次に、攪拌翼、冷却コンデンサー、窒素ガス導入管及び温度計を装着した21の反応器の内部を窒素置換し、その反応器に前記エマルジョンを全量仕込み、 70°C に昇温し、15時間攪拌し続けて、重合体微粒子(k)を得た。この重合体微粒子の評価結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

表1

重合体微粒子 (油相液の配合)	本発明例										比較例		
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)		
スチレン	100	100	50	50	100	100	100	100	100	100	100		
メチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
メタクリル酸	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—		
アクリロニトリル	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—		
1-クロロドデカン	5	5	—	5	0.5	5	5	—	—	—	5		
ポリスチレンA ¹	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—		
ポリスチレンB ²	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
酢酸エチル	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—		
過酸化ベンゾイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
水	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000		
ポリビニルアルコール	5	5	5	—	—	0.5	—	5	5	5	5		
ポリアクリル酸 ³	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—		
重合体微粒子の評価結果	98.5	98.1	98.2	97.6	98.0	94.0	91.5	98.4	98.2	98.3	98.4		
重合転化率 (%)	9.1	25.6	3.1	9.5	9.5	9.6	9.9	10.2	11.3	20.4	3.2		
平均粒子径 (μm)	0.2	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.7	1.1	1.3	1.5	2.5		
粒子径分散指数	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500		

注) *1 ポリスチレンA:分子量 3500

*2 ポリスチレンB:分子量 8000

*3 ポリアクリル酸:日本純薬社製、ジュリマーAC-10S

*4 重合時に凝集物が少量生成する。凝集物を取り除いた後の値。

【0042】表1から、水に対する溶解度が0.015重量%超の有機化合物を用いた場合(重合体微粒子(i))又は分子量5000超の有機化合物を用いた場

合(重合体微粒子(j))には、重合体微粒子の粒子径が不均一であることがわかる。超音波などの機械的分散法(重合体微粒子(k))では、重合体微粒子の粒子径

11

が不均一であることがわかる。これに対して、本願発明によれば、粒子径が大きく且つ均一な重合体微粒子が得られることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 油相液を多孔性膜を通して水相液に押し出してエマルジョンが形成される機構をしめす概念図

【図2】 図1の多孔性膜付近の拡大図

【図3】 膜乳化装置の概念図

【符号の説明】

1・・・油相液

* 2・・・水相液

3・・・多孔性膜

4・・・エマルジョンの粒子

5・・・ポンプ

6・・・流量計

7・・・水相液のライン

8・・・油相液のライン

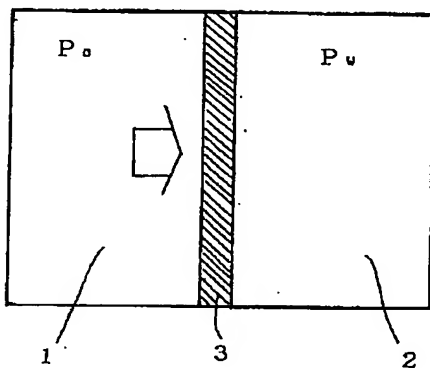
9・・・2重管

10・・・油相液用容器

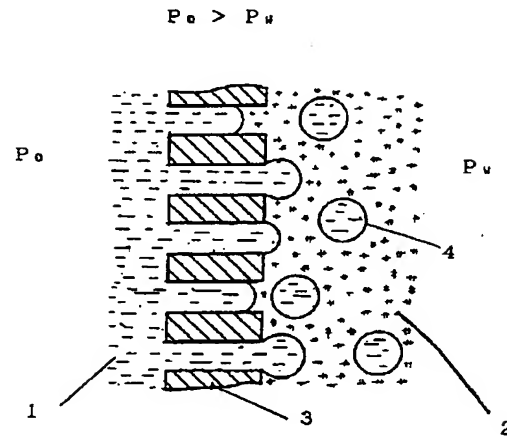
* 10 11・・・水相液用容器

12

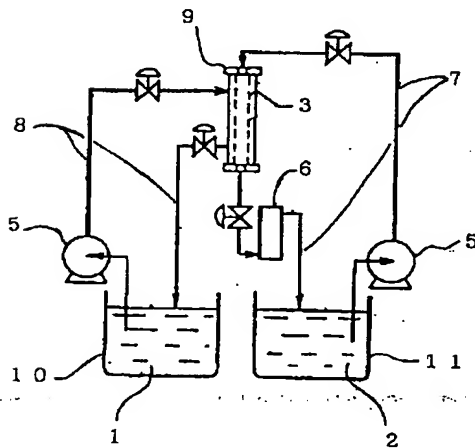
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.